

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 231 065 A1

4(51) C 07 C 31/22
C 07 C 29/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 267 386 8	(22)	19.09.84	(44)	18.12.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig/Grimma, 7202 Böhlen, PSF 12, DD
(72)	Gutwasser, Helmut; Voß, Bodo; Schmidt, Eberhard, Dr.-Ing. Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Gewinnung von Glycerin hoher Reinheit aus Hochdruckspaltprodukten
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Glycerin hoher Reinheit aus Hochdruckspaltprodukten. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf den Vorreinigungs-, Abscheidungs-, Eindampfungs-, Destillations- und Ionenaustauschprozeß so einzuwirken, daß bei stark reduziertem Material-, Energie-, Chemikalien- und Arbeitskräfteaufwand jedes Spaltgemisch bei max. Ausbeute an Glycerin aufgearbeitet werden kann und die Abscheidung sowie Vorreinigung ohne Zugabe von Chemikalien erfolgt, so daß keine biologisch nicht oder schwer abbaubaren Abfallprodukte entstehen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, daß das glyzerinhaltige Spaltwasser thermisch auf 60 bis 50 % eingeeengt und eine rasche Phasenabscheidung Fettsäure/Glycerin ohne Zugabe von Chemikalien bewirkt wird. Zur Vermeidung von Glycerinverlusten bei der Eindampfung sind in der letzten Eindampfungsstufe die effektiven Dampfgeschwindigkeiten von max. 10 m/s, vorzugsweise 5 m/s, einzuhalten und zur Vermeidung thermischer Schädigung wird die zweite und dritte Entwässerungsstufe im Unterdruck bei etwa 19,9 kPa betrieben. Bei der anschließenden Destillation wird sowohl der Hauptlauf als auch der Nachlauf rektifizierend bei etwa 400 Pa ausgedampft und der Restrückstand zum größten Teil dem Prozeß nach der Phasenabscheidung wieder zugeführt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung von Glyzerin hoher Reinheit aus Hochdruckspaltprodukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren, insbesondere zur Gewinnung von hochreinem und pharmazeutischen Glyzerin (Saponifikatglyzerin) aus Fetten pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, die einer Hochdruckspaltung unterzogen wurden.
- 10 Darüber hinaus kann das Verfahren Anwendung finden, wo Fette durch Laugen gespalten wurden (Unterlaugenglyzerin), soweit vor der erfindungsgemäßen eigentlichen Aufarbeitung z. B. nach einer Voreindampfung die in diesem Rohprodukt vorhandenen Salze (etwa
- 15 10 bis 30 %) abgeschieden und restlos entfernt wurden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- Durch Spaltung von Fetten pflanzlichen und tierischen Ursprungs mit Wasser wird ein Glyzerinwasser (Saponifikatglyzerinwasser) erhalten, dessen Glyzeringehalt
- 20 in Abhängigkeit vom Spaltverfahren zwischen 6 und 15 % liegt. Es ist üblich, das Glyzerinwasser einer Vorreinigung zu unterziehen. (Osterroth, D.; Jahrbuch für den Praktiker, Verlag für chem. Industrie, H. Ziolkowski K.G. Augsburg 1966 s. 32). Bei der hydro-

litischen Spaltung können einmal leichtsiedende Verbindungen wie Aminosäuren entstehen, die weiter zu Aminoalkoholen, Aminen und deren Hydrochloride umgesetzt werden. Zum anderen können im Glyzerin-

5 wasser noch Fettsäureanteile sowie andere leicht- und hochsiedende Verunreinigungen vorhanden sein. Aus vorstehenden Gründen werden Glyzerinwässer z. B. unter Verwendung von Barythydrat (Aetzbaryt), schwefelsaurer Tonerde und Aluminiumsulfat behandelt und

10 filtriert. Vor dieser chemischen Behandlung ist es üblich, das Glyzerinwasser mit z. B. Schwefelsäure zu versetzen, um eine rasche Trennung der Phasen Fettsäure und Glyzerinwasser zu ermöglichen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch thermische-

15 oder Ionenaustauschverfahren. Wird das Glyzerin destillativ gewonnen, so ist dieser Anlage eine Eindampfungsanlage vorgeschaltet, erfolgt die Reinigung über Ionenaustausch, so wird dieser Verfahrensstufe eine Eindampfungsanlage nachgeschaltet.

20 Für diesen Prozeß der Eindampfung kommen meistens dreistufige hintereinandergeschaltete Kolonnen mit Naturumlaufverdampfern und zur Restverdampfung ein Dünnschichtverdampfer zum Einsatz.

Zur destillativen Entfernung der leichtsiedenden Anteile (Amine u.a.) wird eine Rektifikationskolonne,

25 die mit Rücklauf bei etwa 1333 Pa betrieben wird, eingesetzt. Durch die chemische Vorbehandlung der Rohglyzerinwässer scheiden sich die Fettsäuren als undestillierbare Alkalisalze im Sumpf ab. Das vom Vorlauf befreite Gemisch wird nun in einer Abtriebskolonne einer Hauptdestillation bei etwa 700 Pa unter-

30 zogen, wobei hier 80 bis 85 % des im eingedickten Rohprodukt enthaltenen Glyzerins anfallen. In einer nachgeschalteten Abtriebskolonne wird bei

35 etwa gleichem Druck das Glyzerin bis auf ein Glyzerinpech auf etwa 10 % abdestilliert. Dieses zweite Destillat wird nochmals einem zweiten Durchgang in der

ersten Hauptverdampfung unterzogen. (Stage, H. DE 1 079 257, 1960)

Bei der Destillation ist die Zugabe von Natronlauge sowie von Wasserdampf vorgesehen und zur Verbesserung der Farbzahlen eine Filtration mit Kohle nachgeschaltet. Mit diesem Verfahren soll ein Endprodukt, zumindest die Hauptlaufmenge mit etwa 85 %, als Arzneimittelglyzerin (DAB VI Ware) erhalten werden.

Eine weitere Möglichkeit, das Glyzerinwasser aufzuarbeiten, ist durch Ionenaustauschverfahren gegeben. (J. Amer. Oil Chemists Soc. 29, 1952 S. 318 - 320). Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird bei der Verarbeitung von Glyzerinwasser aus Raffinationsfetten sowie aus Rückständen der Destillation aus schlechten Tierkörperfetten z. B. Schmalzmaterial, infolge der dann zu hohen Belastung der Ionenaustauscher, in Frage gestellt (Gianozza, A.; La Rivista Italiana delle Substanze Vol. X L IV, 1967 S. 471 - 474). Die großen Mengen an Abwasser, die beim Waschen und Regenerieren der Ionenaustauscher anfallen, besonders beim Entfärbungsaustauscher, der wegen seiner niedrigen Sorptionskapazität häufig regeneriert werden muß, beschränken beim Einsatz vorstehender schlechter Rohmaterialien die Anwendungsmöglichkeit des Ionenaustauschverfahrens. (Terelak, u. a. Chem. Technik 33, 1981 H. 6 S. 315 - 316).

Bei den Ionenaustauschverfahren wird das Glyzerinwasser nach erfolgter, eingangs erwähnter Phasenabscheidung, einer zweistufigen Filteranlage (z. B. Wofatit EA 60) zugeführt. Zur Animpfung wird eine bestimmte Menge Schwefelsäure zugegeben. In dieser Stufe wird zunächst desodoriert und entfärbt. Danach gelangt das Glyzerinwasser durch einen Wärmeaustauscher in eine Heißfällrührmaschine. Hier wird bei etwa 100° C eine Nachfällung mit etwas Kalk vorgenommen, um so eine zu starke Belastung des Entsalzungsfilters zu vermeiden. Die Trübe kühlt man mittels Wärmetausch

- auf etwa 70°C ab. Es erfolgt die Förderung auf einen Zentrifugalscheibendruckfilter und danach wird das Filtrat mittels Wärmetausch auf etwa 30°C abgekühlt und anschließend einer zweistufigen Grobentsalzung (z. B. Wofatit KPS, AD 41) und danach einer zweistufigen Feinentsalzung (z. B. Wofatit KPS, SPK) unterzogen. Danach erfolgt die eingangs beschriebene mehrstufige Eindampfung in Kolonnen mit Naturumlaufverdampfern und die Resteindampfung in einem Dünnschichtverdampfer. Bei dem Ionenaustauschverfahren werden an Regenerierungsmitteln pro Tonne reines Glycerin benötigt (Terelak, K. u. a. Chem. Technik 33, 1981 H. 6 S. 315 -316):
- 15 Natronlauge 169 -184 kg; Salzsäure 32 -35 kg; Kochsalz 123 -134 kg; enteiseniertes Wasser 12 -13 m³; Salzsäure zur Abwasserneutralisation 122 -133 kg. An Abwasser fallen an : 14 - 15 m³ mit einer Kochsalzmenge von etwa 240 - 270 kg sowie Filterschlamm von etwa 1 %.
- 20 Bei allen diesen Verfahren sind Glycerinverluste, die bei der Eindampfung, der Rektifikation und Destillation sowie bei der Vorreinigung und dem Prozeß des Ionenaustausches durch chem. Behandlung und Filtration entstehen, nicht bekannt. Der Energiebedarf für eine
- 25 Tonne Reinglycerin aus einer 10 %igen Glycerinwasserlösung beträgt für die Eindampfung etwa $5 \cdot 10^6$ W und für den gesamten Prozeß des Ionenaustauschverfahrens etwa $0,04 \cdot 10^6$ W.
- Die nach der Spaltung notwendige Phasenabscheidung in Fettsäure und Glycerinwasser ist infolge einer notwendigen sehr hohen Verweilzeit des Spaltproduktes in der Industrie aufgrund des enormen erforderlichen Tankvolumens nicht ohne weiteres durchzuführen. Zur raschen Emulsionsbildung werden deshalb Chemikalien
- 35 zugesetzt, z. B. Aluminiumsulfat oder Schwefelsäure. Mit Aluminiumsulfat wird in der Kälte eine rasche Abscheidung erreicht. Mit Schwefelsäure kann in der

- Wärme eine rasche Abscheidung und Klärung erfolgen. Die Zugabe der Chemikalien ist in einer Menge von 0,5 - 1 % bezogen auf das Glycerinrohwasser erforderlich. Derartige Chemikalien können bei der Destillation eine Polymerisation bewirken; überschüssige Säure bewirkt eine Dehydratisierung des Glycerins unter Bildung von Acrolein. Durch die Zugabe der Chemikalien zur Vorreinigung wird insgesamt die Destillationsausbeute gemindert.
- Der Ausbeutegrad durch Verkrustungserscheinungen an den Heizflächen wird infolge der vorhandenen Feststoffe stark eingeengt.
- Die Konzentrierung des Glycerinwassers stellt zunächst wegen der großen Siedepunktdifferenzen zwischen Wasser und Glycerin einen reinen Verdampfungsprozeß dar; wird aber nach eigenen eingehenden Untersuchungen ab einer Konzentration $\geq 80\%$ insofern problematisch, weil dann Glycerinverluste auftreten, die bei der Blasenkolonnenverdampfung $\geq 2\%$, bezogen auf den Glycerinanteil im Ausgangsgemisch, liegen.
- Die bei den bekannten Verfahren erfolgte Vorlaufabtrennung bei höherem Druck als bei der Hauptlauf-Nachlaufabtrennung bewirkt, daß leichtsiedende Verunreinigungen infolge der Drucksenkung mit in das Hauptdestillat gelangen und die Endqualität wiederum mindern. Mit den bekannten thermischen Trennverfahren sind die gestiegenen Qualitätsforderungen nicht mehr zu erreichen; auch dann nicht, wenn die Ausbeute zu Gunsten der Qualität verringert wird.
- Die thermische Gewinnung von Dynamitglycerin ist möglich, soweit die zur Spaltung kommenden Fette vor dem Spaltprozeß gereinigt wurden, oder als Frischfette, d. h. nicht überlagert zum Einsatz kommen.
- Die Ionenaustauschverfahren, soweit diese durch den Ausgangsstoff zum Einsatz kommen können, benötigen einen hohen apparativen Aufwand. Eine vollkommene Automatisierung ist kaum möglich; der Arbeitskräfte-

einsatz ist hoch. Wenn überhaupt durch den Rohstoff
anwendbar, dürfte die Wirtschaftlichkeit dieser Ver-
fahrensstufe erst bei Durchsaätzen von 10 bis 15 t/h
Glyzerinwasser liegen. Die hohen Mengen teilweise
5 giftiger Chemikalien bewirken außerdem eine hohe
Menge umweltbelastender Abfallstoffe.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Ausbeute
und Qualität des Endproduktes auch beim Einsatz min-
10 derwertiger Einsatzprodukte zu erhöhen, den Chemi-
kalienbedarf und somit auch chemische Verunreini-
gungen sowie Rückstände zu vermeiden bzw. stark zu
verringern und den energetischen Aufwand zu er-
niedrigen.

15 Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein ther-
misches Trennverfahren zur Gewinnung hochreinen Gly-
zerins zu schaffen, in dem das Spaltprodukt Glyzerin-
wasser ohne chemische Vorbehandlung solchen Bedin-
20 gungen unterworfen wird, daß eine annähernd voll-
ständige Stofftrennung ohne Nebenreaktionen erfolgt
und eine Feinreinigung durch Ionenaustausch unein-
geschränkt möglich ist.

Bei Untersuchungen und Versuchen zur Phasentrennung
25 von Spaltprodukten der Fettspaltung tierischen und
pflanzlichen Ursprungs mit Wasser wurde überraschend
gefunden, daß durch thermische Einengung des Glyzerin-
wassers bis auf eine bestimmte Menge und nachfolgende
Absenkung der Temperatur auf einen bestimmten Wert,
30 eine rasche und annähernd vollständige Phasentren-
nung Fettsäure - Glyzerinwasser eintritt.

Erfindungsgemäß wird daher die Aufgabe dadurch ge-
löst, daß das Spaltprodukt, wie es in der üblichen
Konzentration des Glyzerins von 6 bis 15 %, der Fett-

- säure im Lösungsbereich oder darüber und der leichtsiedenden Säuren in geringen Mengen anfällt, im Fallfilm-Gegenstromverdampfer bei Normaldruck auf 45 bis 60 %, vorzugsweise 50 bis 55 % Glyzerinkonzentration eingeeengt und das ablaufende Produkt nach Kühlung auf etwa 80°C bei einer Verweilzeit von nur etwa 15 Minuten einer Phasentrennung in Fettsäure und Glycerinwasser unterzogen wird. Die leichtsiedenden sauren Bestandteile werden vom Wasserdampf mit aus dem Fallfilmverdampfer abgeführt.
- Die Fettsäure wird ausgeschleust und das fettsäurefreie Glycerinwasser wird nach Filtration bis auf eine Glyzerinkonzentration von ≥ 99 % in zwei Stufen eingedampft, wobei die Dampfgeschwindigkeit in der zweiten Stufe 10 m/s nicht überschreiten sollte.
- Das entwässerte Glycerin wird nun einer an sich bekannten Rektifikation mit Abtrieb derart unterzogen, daß unter einem Druck von etwa 400 Pa eine Haupt- und Restverdampfung gemeinsam erfolgt, wobei die hochsiedenden Anteile rektifizierend als Restrückstand, der teilweise gekreist wird, ablaufen, und aus dem Glycerindampf unter einem Druck von etwa 133 Pa die leichtflüchtigen Bestandteile rektifizierend abgetrennt werden. Das gesamte vorlauf- und restrückstandsfreie Destillat wird nun mit enteiseniertem Wasser auf eine Glyzerinkonzentration von etwa 50 % verdünnt und nacheinander im Kationen- und Anionenaustauscher von restlichen Verunreinigungen befreit. Aus den gereinigten Glycerinwasser wird nachfolgend bei einer Dampfgeschwindigkeit von maximal 10 m/s und einem Destillationsdruck von 19,9 kPa das Wasser bis auf die gewünschte Glyzerinkonzentration ausgedampft. Das hochreine Destillat (Arzneimittelglyzerin) wird gekühlt und ausgeschleust.
- Soll aus minderwertigen oder überlagerten Produkten, welche eine sehr hohe Säure- und Jodfarbzahl aufweisen ein Glycerin hoher Qualität hergestellt werden,

kann bei der Destillation der Vorlaufanteil erhöht werden und/oder es wird das Produkt nach der Rektifikation mit der fünffachen Menge enteiseniertem Wasser verdünnt, filtriert und das gereinigte Glycerinwasser unter den gleichen Parametern wie das Arzneimittelglycerin auf eine Konzentration $\geq 99,9\%$ eingedampft.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise besteht darin, daß das Spaltprodukt Fettsäure - Glycerinwassergemisch in einem Fallfilm-Gegenstromverdampfer auf etwa 55 bis 50 % eingeeengt wird und hier unter Rektifikationsbedingungen geringe Mengen an leichtsiedenden sauren Bestandteilen mit dem Spaltwasserdampf abgeführt werden. Das ablaufende Produkt wird in einem Kühler auf etwa 80° C gekühlt und einem Fettsäureabscheidebehälter zugeführt, worin die kontinuierliche Abscheidung der Fettsäure als leichte Phase bei einer Verweilzeit von etwa 15 Minuten erfolgt. Die Fettsäure läuft oben ab. Das Glycerinwasser wird unten abgezogen und in einem Kohlefilter filtriert und anschließend in zwei hintereinandergeschalteten Fallfilm-Gegenstromverdampfern die Restentwässerung vorgenommen.

Der Grad der Glycerinverluste bei der Verdampfung ergibt sich durch die Dampfgeschwindigkeit in der letzten Eindampfungsstufe, diese darf 10 m/s, vorzugsweise 5 m/s effektive Dampfgeschwindigkeit nicht überschreiten. Unter diesen Bedingungen beträgt der aus dieser letzten Stufe mit dem Spaltwasserdampf übergehende Glycerinanteil $\leq 1\%$. Bezogen auf den Glycerinanteil im Ausgangsgemisch $\leq 0,2\%$.

Das auf $\geq 99\%$ konzentrierte Rohglycerin wird einer an sich bekannten Rektifikation mit Abtriebsteil derart unterzogen, daß eine Haupt- und Restverdampfung bei etwa 400 Pa in untereinander angeordneten Verdampferapparaten gemeinsam erfolgt. Die hochsiedenden Anteile gelangen dabei rektifizierend in den Restrückstand. Der Glycerindampf wird der Rekti-

fizierkolonne zugeführt, in welcher die leichtflüchtigen Anteile unter einem Druck von etwa 133 Pa rektifiziert und separat ausgeschleust werden.

- Das gesamte ablaufende vorlauf- und restrückstand-
- 5 freie Destillat kann bei der Spaltverarbeitung ungereinigter und/oder überlagerter Fette zu hohe Säurezahlen und Jodfarbzahlen aufweisen. In diesem Fall kann während der Destillation der Vorlaufanteil erhöht werden und/oder es wird das Endprodukt mit der
- 10 5-fachen Menge enteiseniertem Wasser im Rührwerk vermischt, über Kohle filtriert und zur Resteindampfung auf einen Fallfilm-Gegenstromverdampfer gegeben.
- Bei der Aufarbeitung als Arzneimittelglyzerin wird das Destillat aus der Rektifizierkolonne mit ent-
- 15 eiseniertem Wasser im Rührbehälter auf etwa 50 % verdünnt, danach auf einen Kationenaustauscher und folgend auf einen Anionenaustauscher aufgegeben und danach einer letzten Entwässerungsstufe in einem Fallfilm-
- 20 Gegenstromverdampfer zugeführt, die höchstens mit einer Dampfgeschwindigkeit von 10 m/s und unter einem Destillationsdruck von 19,9 kPa betrieben wird. Die Ionenaustauscher werden mit geringen Mengen Natronlauge und Salzsäure regeneriert.

Ausführungsbeispiele

- 25 Die Erfindung soll nachstehend an zwei Beispielen näher erläutert werden.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von hochreinem oder Arzneimittelglyzerin.

30 Beispiel 1

Aus einem Glyzerinwasser mit einem Glyzeringehalt von 8,4 % und den chemischen Parametern pH-Wert 4,06, Säurezahl 0,27 und Jodfarbzahl 6, wie es in der Hochdruckspaltung von Rüböl-Raffinationsrückstand anfällt, soll ein Glyzerin in Arzneimittel-

qualität und in einer Konzentration von 88 % gewonnen werden.

Das Spaltwasser F1 wird mit 100°C auf den Fallfilm-Gegenstromverdampfer 1, der mit Wasserdampf W1 vorzugsweise 0,61 MPa, beheizt wird, aufgegeben. Aus dem Gemisch verdampfen bei Normaldruck 84 % Spaltwasser Da1 bei 100°C.

Das unterhalb des Verdampfers 1 eingeengte Gemisch F2 wird im Kühler 2 auf 80°C abgekühlt und gelangt weiter zum Phasentrenngefäß 3. Hier erfolgt unter einer Verweilzeit des Produktgemisches von etwa 15 Minuten die kontinuierliche Abscheidung der Fettsäuren F3 als obere Phase x1 und die des Glycerinwassers als untere Phase. Das Glycerinwasser x1 mit den Kennwerten: pH-Wert 4,2, Jodfarbzahl 166, Säurezahl 2,04, Esterzahl 5,3 wird durch den Filter 4 und weiter zur Eindampfung auf den Fallfilm-Gegenstromverdampfer 6 gegeben. Hier erfolgt die Ausdampfung bei etwa 19,9 kPa. In dieser Stufe 6 werden weitere 10 % Spaltwasser Da2 bei 60°C abdestilliert und der nicht verdampfte Anteil gelangt mit etwa 125°C zur zweiten Eindampfungsstufe 7. Diese Fallfilmgegenstromverdampfung wird gleichfalls bei 19,9 kPa betrieben. Hier erfolgt die Resteindampfung bei einer effektiven Dampfgeschwindigkeit von etwa 5 m/s. Es fallen annähernd 6 % Spaltwasser Da2 an und das unten ablaufende konzentrierte Rohglyzerin wird nun einer Destillation/Rektifikation unterzogen. Das Rohglyzerin mit einer Temperatur von 100°C gelangt zur Fallfilmgegenstromverdampfung 9, welche mit Wasserdampf der Druckstufe 1,2 MPa betrieben wird. Der nicht verdampfte Anteil wird zur Nachverdampfung dem Naturumlaufverdampfer 10 zugeführt. Der hier anfallende Rückstand R1 wird mit einer Menge

von etwa 4 % in den Prozeß vor der Filtration 4 rückgeführt und in einer Menge von etwa 1 % als Restrückstand R2 ausgeschleust.

- Der Glyzerindampf wird der Destillations-/Rektifikationskolonne 11 unten zugeführt, welcher am Kopf aus dem Dampfgemisch Da4 eine Vorlaufmenge V1 von 0,5 % abgenommen wird. Das aus der Kolonne 11 ablaufende Sumpfprodukt x5 mit einer Temperatur von etwa 130°C wird dem Rührbehälter 15 zugeführt.
- 10 Nach Zugabe gleicher Anteile enteiseniertem Wasser wird das wasserhaltige Glyzeringemisch zur Feinreinigung einem Kationenaustausch 17 und anschließend einem Anionenaustausch 18 unterzogen. Danach wird das gereinigte Glyzerinwasser im Fallfilm-
- 15 Gegenstromverdampfer 16 bei einer effektiven Dampfgeschwindigkeit von 5 m/s auf 88 % aufkonzentriert. Der austretende Dampf Da5 mit einem Druck von 19,9 kPa und 60° C gelangt mit dem Spaltwasserdampf Da2 und Da3 durch die Leitung L1 zum Kondensator 19, dem
- 20 der Rezipient nachgeschaltet ist, und wird durch die Leitung L3 als Abwasser ausgeschleust. Das auf 88 % eingeeengte Endprodukt x7 wird auf etwa 30°C abgekühlt und ausgeschleust.
- Als Endprodukt fällt ein Glyzerinkonzentrat mit den
- 25 chemischen Kennwerten pH-Wert 6,2, Säurezahl 0,02, Esterzahl 0, Jodfarbzahl ≤ 1 an. Sulfat-Chlorid-Schwermetallionen sowie reduzierende Verunreinigungen sind nicht vorhanden. Für eine Tonne Arzneimittelglyzerin mit einer Ausbeute ≥ 99 % bezogen auf
- 30 den Glyzeringehalt im Spaltwasser und bezogen auf eine 8,4 %ige Glyzerinwasserlösung werden benötigt:
- Natronlauge 1 kg, Salzsäure 0,2 kg, enteiseniertes Wasser 1,4 m³, an Energie zur Eindampfung $4,9 \cdot 10^6$ W, zur Destillation Rektifikation $0,3 \cdot 10^6$ W und an Ab-
- 35 wasser fallen an: 0,5 m³ schwach sauer, 9,5 m³ mit einer Glyzerinkonzentration von $\leq 0,06$ %, 9,7 m³ aus der Eindampfung 1 mit einem Säuregehalt ≤ 20 ppm.

Beispiel 2

Aus einem Glyzerinwasser mit einem Glyzeringehalt von 8,4 % und den chemischen Parametern pH-Wert 4,06, Säurezahl 0,27 und Jodfarbzahl 6, wie es in der Hochdruckspaltung von Rüböl-Raffinationsrückstand, welches überlagert war, anfällt, soll ein Glyzerin hoher Reinheit und in einer Konzentration von 99 % gewonnen werden.

Die Aufarbeitung bis zum Rührbehälter 15 erfolgt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1.

Im Rührbehälter 15 wird das Produkt x5 mit der fünffachen Menge enteiseniertem Wasser verdünnt und anschließend im Kohlefilter 20 filtriert.

Danach wird das filtrierte Glyzerinwasser im Fallfilm-Gegenstromverdampfer 16 bei einer effektiven Dampfgeschwindigkeit von 5 m/s auf $\geq 99\%$ aufkonzentriert. Der austretende Dampf Da5 mit einem Druck von 19,9 kPa und 60°C gelangt mit dem Spaltwasserdampf Da2 und Da3 durch die Leitung L1 zum Kondensator 19, dem der Rezipient nachgeschaltet ist, und wird durch die Leitung L3 als Abwasser ausgeschleust.

Das auf $\geq 99\%$ eingeeengte Endprodukt x7 wird auf etwa 30°C abgekühlt und ausgeschleust.

Als Endprodukt fällt ein Glyzerinkonzentrat mit den chemischen Kennwerten pH-Wert 6,2, Säurezahl 0,08, Esterzahl 0,6, Jodfarbzahl $\leq 1,5$ an. Sulfat-Chlorid-Schwermetallionen sowie reduzierende Verunreinigungen sind nicht vorhanden. Für eine Tonne hochreinen Glyzerins mit einer Ausbeute $\geq 99\%$ bezogen auf den Glyzeringehalt im Spaltwasser und bezogen auf eine 8,4 %ige Glyzerinwasserlösung werden benötigt:

enteiseniertes Wasser $5,4 \text{ m}^3$, an Energie zur Eindampfung $6,9 \cdot 10^6 \text{ W}$, zur Destillation Rektifikation $0,3 \cdot 10^6 \text{ W}$ und an Abwasser fallen an: $13,5 \text{ m}^3$ mit einer Glyzerinkonzentration von $\leq 0,06\%$, $9,7 \text{ m}^3$ aus der Eindampfung 1 mit einem Säuregehalt $\leq 20 \text{ ppm}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Glycerin hoher Rein-
heit aus Hochdruckspaltprodukten vorwiegend pflanz-
licher oder tierischer Fette mit einem üblichen
5 Glyzeringehalt von 6 bis 15 % mittels thermischer
Behandlung, Filtration und Ionenaustausch, gekenn-
zeichnet dadurch, daß das glyzerinhaltige Spalt-
produkt (F1), ohne chemische Vorbehandlung, durch
10 rektifizierende Gegenstromverdampfung (1) bei Nor-
maldruck auf 50 bis 60 % Glyzerinkonzentration ein-
geengt und von leichtsiedenden sauren Bestandteilen
befreit und anschließend bei einer Temperatur von
70 bis 85°C, vorzugsweise 80°C und einer Verweil-
zeit von ca. 15 Minuten einer kontinuierlichen
15 Phasentrennung (3) unterzogen wird, wobei die Fett-
säure als leichte Phase (F3) den Prozeß verläßt,
und das Glycerinwasser als schwere Phase (x1) nach
Filtration (4) eine Aufkonzentration zu Rohglyzerin
(x3) in einer zweistufigen Gegenstromverdampfung
20 (6, 7) erfährt und das Rohglyzerin (x3) in einer
zweistufigen rektifizierenden Verdampfung (9, 10)
und anschließender rektifizierender Kondensation
vom Restrückstand (x4) und Vorlaufanteilen (V1)
befreit wird, wobei der Vorlauf (V1) ganz und der
25 Rückstand (x4) teilweise den Prozeß verläßt und
ein Teil des Rückstandes (x4) gekreist wird, und
nach Lösung des vor- und nachlauffreien Glycerins
in enteiseniertem Wasser, der Kat- und Anionenaus-
tausch mit anschließender Eindampfung (16) auf die
30 Endkonzentration erfolgt oder die Glycerinlösung
einer Filtration (20) und anschließender Ein-
dampfung (16) auf die Endkonzentration unter-
zogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zweistufige Gegenstromverdampfung (6, 7) in der ersten Stufe (6) unter einem Druck von etwa 19,9 kPa und einer Temperatur von 60°C und die zweite Stufe (7) unter einem Druck von etwa 19,9 kPa und einer effektiven Dampfgeschwindigkeit von 5 bis 10 m/s erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die letzte Entwässerung (16) bei einem Druck von 19,9 kPa und einer Dampfgeschwindigkeit von 5 bis 10 m/s erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Kreislaufmenge R1 in einer Menge bis zu 4 % vor der Filtration (4) dem Glyzerinwasser (x1) zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Rückstand (R2) in Höhe von 1 % abgenommen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die abgenommene Vorlaufmenge (V1) 0,5 % oder mehr beträgt.

- Hierzu 1 Blatt Zeichnung -

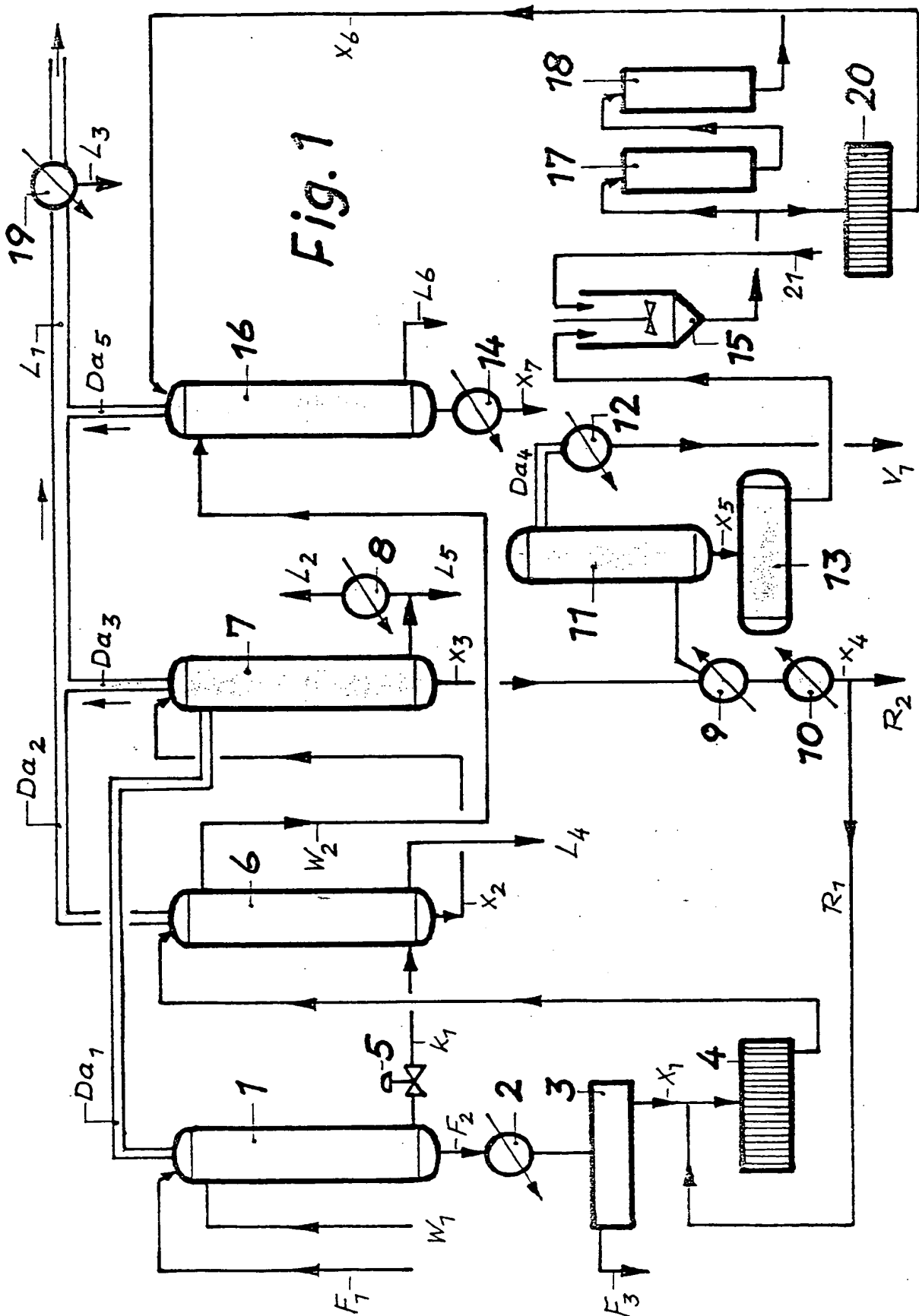


Fig. 1